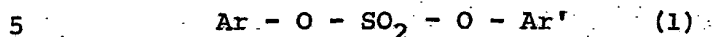


# CERTIFICAT D'ADDITION A UN BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

- ②② Date de dépôt ..... 14 novembre 1972, à 15 h 19 mn.  
Date de la décision de délivrance ..... 27 mai 1974.  
④⑦ Publication de la délivrance ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 23 du 7-6-1974.
- ⑤① Classification internationale (Int. Cl.) C 07 c 141/00//C 07 c 147/00.
- ⑦① Déposant : Société anonyme dite : AQUITAINE TOTAL ORGANICO, résidant en France.
- ⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①
- ⑦④ Mandataire :
- ⑤④ Procédé pour la préparation de sulfates neutres aromatiques.
- ⑦② Invention de : Paul Foy et Camille Jungblut.
- ③③ ③② ③① Priorité conventionnelle :
- ⑥① Références du brevet principal : Brevet d'invention n. 71.30249 du 19 août 1971.
- ⑥① Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La demande principale PV 71.30249 du 19.08.1971 déposée au nom de la Société Anonyme dite : AQUITAINE TOTAL ORGANICO décrit un procédé de préparation de sulfates neutres aromatiques symétriques ou non de formule :

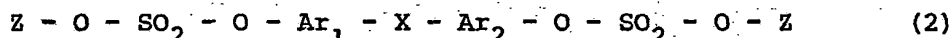


dans laquelle Ar et Ar' désignent des radicaux aromatiques substitués ou non, qui peuvent-être identiques ou différents, consistant à faire réagir un chlorosulfate aromatique sur un dérivé métallé d'un phénol en proportions équimoléculaires, à l'abri de l'humidité et sous atmosphère de gaz inerte anhydre, en présence d'un solvant spécifique de la réaction, choisi dans le groupe des composés benzéniques porteurs de substituants polaires, à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant.

Ce procédé est notamment illustré par la préparation des sulfates neutres de :

- hydroxy-4-diphenylsulfone
- p. cresyle
- p. nitrophenyle
- p. chlorophenyle

La présente invention a pour objet l'extension de ce procédé à la préparation de bis sulfates neutres aromatiques symétriques ou non de formule :

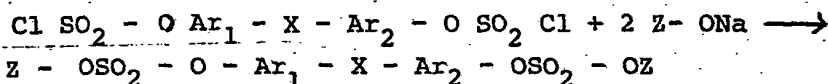


dans laquelle Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub> sont des radicaux aromatiques substitués ou non, identiques ou différents, X est une rotule reliant les deux radicaux aromatiques Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub> telle que O, SO<sub>2</sub>, CO, C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub> ou une simple liaison entre ces deux noyaux, Z désignant un radical phényle substitué ou non du type Ar' - X - Ar''

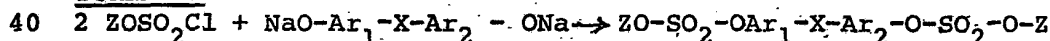
dans lequel Ar' - Ar'' ont la même définition que Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub>. Le procédé est caractérisé en ce qu'on fait réagir soit un dérivé métallé d'un monophénol sur un bischlorosulfate aromatique, soit un dérivé métallé d'un bisphénol sur un dérivé monochlorosulfate aromatique, dans un solvant spécifique selon les schémas 1 et 2

suivants :

#### SCHEMA 1



#### SCHEMA 2



Les réactants sont mis en présence dans des proportions équimoléculaires en groupements réactifs.

La réaction est effectuée à l'abri de l'humidité sous atmosphère de gaz inerte anhydre.

5 La température de la réaction varie de la température ambiante à la température d'ébullition du solvant.

Le dérivé métallé du phénol est un dérivé de préférence alcalin obtenu par réaction d'un hydroxyde alcalin sur un phénol ou bisphénol choisi dans le groupe du phénol, du p. nitrophénol, du 10 p. chlorophénol, du p. crésol, de l'hydroxy-4-diphénylsulfone, du bis (4-hydroxyphényle), du bis (-4-hydroxyphényl-)sulfone, du bis (4-hydroxyphényl) propane.

Les mono ou bis chloro sulfates aromatiques sont obtenus par réaction des dérivés métallés précédemment cités et 15 de chlorure de sulfuryle en solution, distillation de l'excès de chlorure de sulfuryle et cristallisation du produit de réaction.

La réaction entre le dérivé métallé et le chlorosulfate aromatique se fait en solution dans un solvant spécifique.

20 La nature du solvant a un rôle considérable sur le rendement de la réaction et il est choisi dans les groupes suivants :

- les composés benzéniques porteurs de substituants, polaires, tels que l'o-dimethoxybenzène, le nitrobenzène, le benzonitrile.
- les composés aliphatiques et alicycliques porteurs de groupements polaires, principalement les alkyl sulfones et les 25 nitriles aliphatiques.

Ces solvants peuvent être utilisés en mélange avec d'autres solvants de moindre efficacité jouant le rôle de diluant tels que les composés aliphatiques comme le cyclohexane, 30 les composés aromatiques comme le benzène, le toluène, le xylène, les composés chlorés aliphatiques et aromatiques, les éthers aliphatiques.

En présence des solvants spécifiques mentionnés ci-dessus, la réactivité est telle que la réaction peut-être menée à une 35 température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition du solvant ou du mélange de solvants.

Enfin les solvants doivent être soigneusement anhydres.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

40 EXEMPLE I :

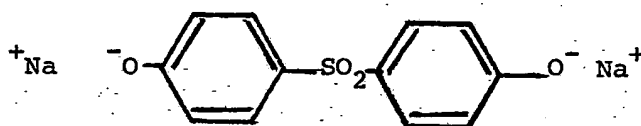
### Préparation des dérivés métallés des phénols

Le mode opératoire donné ici est valable pour les autres dérivés utilisés dans les expériences ci-après.

On dissout dans un ballon 5g de bis (4-hydroxyphényl) sulfone (4/100 Mole en groupements Hydroxy) dans 100 ml d'Ethanol.

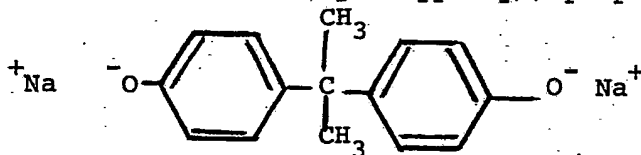
On ajoute 10,15 ml de soude 3,94 N (4/100 Mole). L'eau et l'alcool sont évaporés sous vide puis le traitement est terminé par chauffage pendant 2 heures à 250°C sous 0,01 mm Hg. Il reste un sel blanc qui est conservé sous azote ou sous argon.

10 Ce sel infusible a la formule :



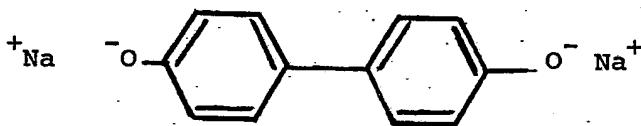
Il est le sel de sodium du bis (4-hydroxyphényl)

15 sulfone. On prépare de même les sels de sodium :  
du 2,2 - bis (4-hydroxyphényl) propane



20

et du bis (4-hydroxyphényle)



25

### EXEMPLE II

#### Préparation du 2,2-(4,4' dichlorosulfate) diphényl propane.

A 4/100 Mole du sel disodique du 2,2 - bis (4-Hydroxyphényl) propane, 5,2/100 Mole de chlorure de sulfuryle dissoutes  
30 dans 50 ml de benzène sont ajoutées goutte à goutte à 25°C.

Après 6 heures de réaction, on sépare par distillation sous vide et à basse température, le solvant au mélange réactionnel.

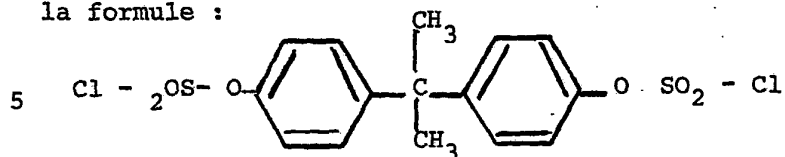
Il reste une huile de laquelle on extrait jusqu'à  
35 épuisement par l'hexane chaud ou par un mélange méthanol-eau le composé.

Le bis chlorosulfate est recristallisé dans l'hexane ou le mélange éthanol-eau.

Fu (Hexane) (Point de fusion après recristallisation dans l'hexane)  
40 = 83 - 85°C.

Rendement par rapport à la théorie : 72 %

Ce produit de couleur blanche, inodore correspond à la formule :



Analyse : Le dosage du Chlore après hydrolyse par une solution titrée de soude donne % Cl - Théorique : 16,7 - Trouvé : 17.

#### 10 EXEMPLE III

##### Préparation du (4,4' dichlorosulfate) diphényl sulfone

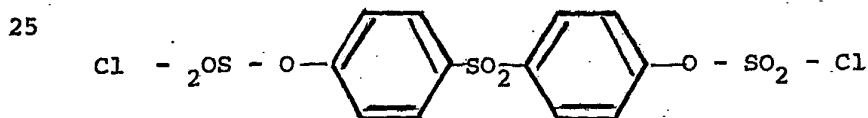
A 4/100 Mole du sel disodique du bis (4-Hydroxyphényl)-sulfone, 5,2/100 Mole de Chlorure de sulfuryle dissoutes dans 50 ml de nitrobenzène sont ajoutées goutte à goutte à 25°C.

15 Après une heure de réaction à température ambiante, on sépare par distillation à température relativement basse, sous vide, le solvant du mélange réactionnel. Il reste un solide blanc duquel on extrait jusqu'à épuisement au moyen de méthanol chaud le composé.

20 Le bis-chlorosulfate est recristallisé dans l'éthanol  
Fu (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) = 125-127°C

Rendement par rapport à la théorie : 62 %

Le produit de couleur blanche, inodore correspond à la formule :



Analyse élémentaire :

30

Eléments %	Théorique	Trouvé
C	32,22	32,33
H	1,80	2,30
Cl	15,85	16,04
35 S	21,50	21,02

#### EXEMPLE IV

##### Préparation du (4,4' dichlorosulfate) diphényle

La réaction a été conduite exactement de la même façon que dans l'exemple III.

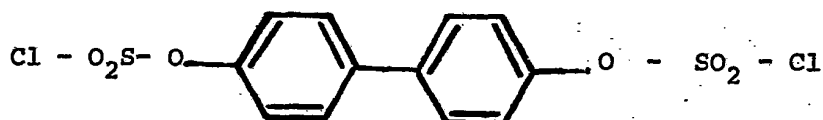
40

Le bis-chlorosulfate obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

Fu ( $C_2H_5OH$ ) = 102 - 130°C

Rendement par rapport à la théorie : 15 %

5 Le composé de couleur blanche, inodore correspond à la formule :



10 Analyse : le dosage du chlore après hydrolyse par une solution titrée de soude donne % Cl - Théorique : 22,7 - Trouvé 22,40. Les exemples V à VII suivants décrivent la préparation de bis-sulfates neutre aromatiques.

Les réactions de préparation de bis-sulfates neutres aromatiques ont été faites dans des conditions standard suivantes :

15 On met à réagir soit le dérivé métallé d'un monophénol préalablement traité et séché pendant 2 heures à 250°C sous vide 0,1 mm Hg avec le bis-chlorosulfate d'un bisphénol, selon le schéma 1 soit le dérivé dimétallé d'un bisphénol traité et séché pendant 2 heures à 250°C sous vide 0,1 mm Hg avec un composé monochlorosulfate aromatique selon le schéma 2 dans des proportions rigoureusement équimoléculaires en groupes réactifs.

20 Ainsi on met en présence, par exemple, 1/100 Mole d'un bis chlorosulfate aromatique avec 2/100 Mole du sel sodique du (4-hydroxy) diphényl sulfone. Le solvant le plus couramment utilisé est l'o-diméthoxybenzène appelé couramment vétratole dont la quantité en volume correspond à 1,17 Mole de solvant par rapport à un mélange équimoléculaire 1/1 des groupements réactifs.

30 Le solvant a été auparavant rigoureusement séché par distillation en continu sur Hydrure de calcium. Dans les essais décrits ci-dessous, la teneur en eau du solvant est d'environ 25 ppm.

35 La réaction est faite à l'abri de l'humidité de l'air par exemple sous atmosphère d'azote sec, avec agitation du mélange réactionnel à température bien déterminée (généralement l'ambiante) pendant un temps variant de 4 heures à 24 heures.

Lorsque la réaction est terminée, le bis-sulfate neutre est récupéré de la façon suivante.

40 Après dilution si nécessaire, avec du vétratole, on

filtre le sel de sodium formé au cours de la réaction. La phase organique ainsi obtenue est évaporée à sec, dissoute dans le chlorure de méthylène, lavée à la soude 2 N plusieurs fois pour détruire le chlorosulfate restant et éliminer les produits  
 5 phénoliques, décantée. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée à sec. Le bis-sulfate aromatique est alors recristallisé dans un solvant approprié, généralement l'éthanol ou le mélange acétone-méthanol.

EXEMPLE V : L'ester 4,4' p(benzène sulfonyl-phenyl) sulfonyl  
 10 dioxy - diphenyl sulfone est préparé comme illustré Planche I.  
 - soit par action du (4,4' dichlorosulfate) diphényl sulfone sur le sel monosodique du (4 hydroxy) diphényl sulfone - Voie A  
 - soit par action du (4 chlorosulfate) diphényl sulfone sur le sel disodique du bis (4 hydroxyphenyl) sulfone - Voie B

15 Par l'une ou l'autre de ces voies on obtient un produit fondant à 100-100°C.

L'analyse élémentaire donne les résultats suivants

	C %	H %	S %
Théorique	51,31	3,08	19,01
20 Trouvé	51,26	3,32	19,43

Le rendement de la réaction est de 60 % et les conditions optima sont réalisées pour des températures de réaction à 80°C à 22°C et des temps de réaction respectifs de 24 H à 72 heures.

EXEMPLE VI : L'ester 4,4' [p. (Benzène sulfonyl-phényl) sulfonyl  
 25 dioxy] diphenyl 2,2 propane est préparé par réaction du sel monosodique du (4 hydroxy) diphényl sulfone sur le 2,2 (4,4' di-chlorosulfate) diphenyl) propane décrit dans l'exemple II. On obtient des rendements de 56 à 76 % pour des températures de réaction de 22° C à 110° C et des temps de réaction respectifs de 70 à 24  
 30 heures, selon le schéma Planche II.

Le produit obtenu présente un point de fusion de 74-75°C et l'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

	C %	H %	S %
Théorique	57,06	3,93	15,62
35 Trouvé	56,91	4,02	15,14

EXEMPLE VII :

Comme dans l'exemple V selon la voie C on obtient l'ester 4,4' [p (benzène sulfonyl phényl) sulfonyl dioxy] diphenyle soit par  
 40 action du (4,4' dichlorosulfate) diphenyle sur le sel monosodique du (4-hydroxy) diphényl sulfone soit par action du sel disodique du

bis (4 hydroxyphényl) sur le monochlorosulfate de (4 hydroxy) diphényl sulfone.

On obtient un produit fondant à 125°C avec un rendement de 64 %. (Schéma Planche III)

5 L'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

	C %	H %	S %
Théorique	55,52	3,36	16,47
Trouvé	55,04	3,48	17,12

10 Les rendements des différentes réactions de préparation des bis-sulfates symétriques par le procédé de l'invention, les réactifs étant pris en proportions molaires égales ont été suivis au cours du temps en fonction de la température et sont donnés dans les tableaux ci-dessous - I - II - III - IV.

15 Tableau I - Rendement en fonction de la T° selon l'exemple V

Temps = 24 heures		
Température °C	Rendement %	
	Voie A	Voie B
22	60	69
80	70	61
150	42	37

20 Tableau II - Rendement en fonction du temps de réaction selon l'exemple V

Voie A		Température = 22°C
Temps (heures)	Rendement %	
14	50	
24	60	
72	86	
100	80	

30 Tableau III - Rendement en fonction du temps de réaction selon l'exemple VIII

40



+  5   10	Voie D      Température = 22°C	
	Temps (Heures)	Rendement %
	24	28
	70	56
	90	60

Tableau IV - Rendement en fonction de la température de réaction selon l'exemple VII

15   20	Temps = 24 heures      Voie D	
	Température °C	Rendement %
	22	28
	80	17
	110	56
	115	76

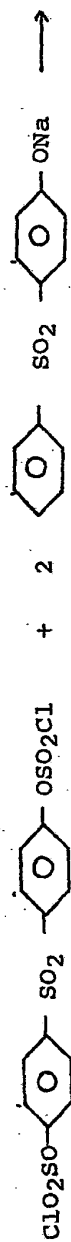
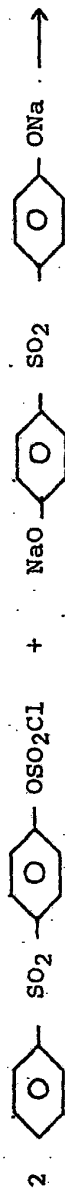
Les bis sulfates neutres aromatiques conformes à l'invention trouvent des applications très intéressantes dans la plastification des thermoplastiques et comme additifs ignifugeant les plastiques, notamment lorsqu'ils sont halogénés. Ces applications sont déterminées par leurs excellentes propriétés de résistance à la chaleur, à l'oxydation et par leur inertie chimique.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé pour la préparation de bis-sulfates neutres aromatiques symétriques ou non de formule
- $$Z - O - SO_2 - O Ar_1 - X - Ar_2 - O - SO_2 - O - Z$$
- 5 dans laquelle  $Ar_1$  et  $Ar_2$  sont des radicaux aromatiques substitués ou non, identiques ou différents, X est une rotule reliant les deux radicaux aromatiques  $Ar_1$  et  $Ar_2$  telle que les groupements O,  $SO_2$ , CO, C ( $CH_3$ ),  $CH_2$  ou une simple liaison, Z désigne un radical phényle substitué ou non du type
- 10  $Ar' - X - Ar''$  dans lequel  $Ar'$  et  $Ar''$  ont la même définition que  $Ar_1$  et  $Ar_2$ , caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé métallé d'un composé aromatique, ayant de 1 à 2 groupes phénol terminaux sur un chlorosulfate aromatique ayant de 2 à 1
- 15 groupes chlorosulfates terminaux dans des proportions équimoléculaires en groupes réactifs, en présence d'un solvant spécifique et en milieu anhydre.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé métallé d'un monophénol sur un dérivé bischlorosulfate aromatique dans des proportions équimoléculaires en
- 20 groupements réactifs.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé métallé d'un bisphénol sur un dérivé monochlorosulfate aromatique dans des proportions équimoléculaires en groupements réactifs.
- 25 4 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la réaction est effectuée à l'abri de l'humidité sous atmosphère d'un gaz inerte sec.
- 5 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la température de la réaction varie de la température ambiante à
- 30 la température d'ébullition du solvant
- 6 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le dérivé métallé du phénol est un dérivé alcalin d'un phénol appartenant au groupe du phénol, du p-nitrophénol, du p-chlorophénol, du p-crésol, de l'hydroxy-4-diphényl sulfone ou un dérivé
- 35 alcalin d'un bisphénol appartenant au groupe du bis (4-hydroxyphényle), du bis (4-hydroxyphényl) sulfone, du bis (4-hydroxyphényl) propane.
- 7 - Procédé selon les revendications 1 et 5 dans lequel les monochlorosulfates aromatiques et les dichlorosulfates aromatiques
- 40 sont obtenus par réaction du chlorure de sulfuryle sur les

dérivés métallés définis dans la revendication 6.

- 8 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le solvant spécifique de la réaction est choisi dans le groupe des composés benzéniques porteurs de substituants polaires tels que
- 5 O-diméthoxybenzène ou vératrole, nitrobenzène, benzonitrile.
- 9 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le solvant spécifique de la réaction est choisi dans le groupe des composés aliphatiques et alicycliques porteurs de substituants polaires tels que les alkylsulfones (tétraméthylènesulfone,
- 10 diméthylsulfone), et les nitriles aliphatiques tels que l'acétonitrile).
- 10 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le solvant spécifique de la réaction est choisi dans le groupe des amines tertiaires aromatiques.
- 15 11 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le solvant utilisé dans la réaction peut-être un mélange en proportions variables d'un ou plusieurs solvants efficaces choisis parmi les revendications 8, 9 et 10 avec un ou plusieurs solvants de faible efficacité servant de diluant.
- 20 12 - A titre de produits nouveaux obtenus conformément au procédé revendiqué en 1, les esters :
- 4,4' [p (benzène sulfonyl-phenyl) sulfonyl dioxy-] diphenyl-sulfone
- 4,4' [p (benzène sulfonyl-phenyl) sulfonyl dioxy-] diphenyl
- 25 2,2 - propane
- 4,4' [p (benzene sulfonyl-phenyl) sulfonyl dioxy-] diphenyle

Planche IEXEMPLE VVoie AVoie B

Ester 4,4' [ p (benzène sulfonyl-phényl) sulfonyl dioxy ] diphényl sulfone

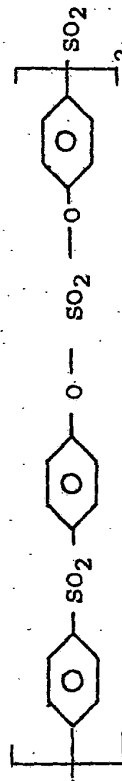
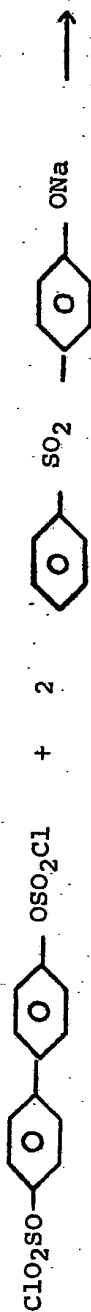
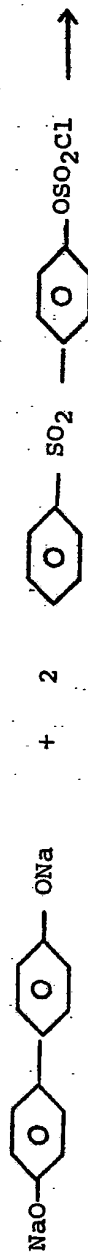




Planche IIIEXEMPLE VIIVoie CVoie D

Ester 4,4' [ p (benzène sulfonyl-phényl) sulfonyl dioxy ] diphenyle